

## 화학기상증착법으로 제조한 $\text{TiO}_2$ 막의 광촉매 활성

정상철<sup>†</sup> · 김상채<sup>\*</sup> · 서성규<sup>\*\*</sup>

순천대학교 환경공학과

<sup>\*</sup>목포대학교 환경교육과

<sup>\*\*</sup>여수대학교 건설 · 환경공학부

(2001년 3월 12일 접수, 2001년 6월 4일 채택)

## Photocatalytic Activity of the $\text{TiO}_2$ Film Grown by Chemical Vapor Deposition

Sang-Chul Jung<sup>†</sup>, Sang-Chai Kim<sup>\*</sup> and Seong-Gyu Seo<sup>\*\*</sup>

*Dept. of Environ. Eng., Suncheon National Univ., Suncheon 540-742, Korea*

*\*Dept. of Environ. Education, Mokpo National Univ., Mokpo 530-730, Korea*

*\*\*Division of Civil and Environ. Eng., Yosu National Univ., Yosu 550-749, Korea*

(Received 12 March 2001; accepted 4 June 2001)

### 요 약

제조방법을 달리하여  $\text{TiO}_2$  광촉매 막을 합성하였고, 제조방법에 따른 광촉매 분해 특성을 메틸렌블루의 광분해를 통하여 검토하였다. 전구체로 titanium tetraisopropoxide를 이용하여 아나타제 결정구조의  $\text{TiO}_2$  막을 알루미늄기 위에 화학기상증착법(CVD)과 졸-겔법으로 제조하였다. CVD법으로 만든  $\text{TiO}_2$  광촉매는 메틸렌블루 용액의 순환속도가 빠를 때와 단파장대의 UV램프에서 좋은 특성을 나타내었다. 화학기상증착법으로 제조한 광촉매가 졸-겔법의 광촉매보다 약 5배정도 광촉매 활성이 높게 나타났다.

**Abstract** – Using the different preparation methods, we synthesized  $\text{TiO}_2$  photocatalyst coatings and examined the photocatalytic decomposition of methylene blue using them. Anatase  $\text{TiO}_2$  coatings on alumina balls were prepared by Chemical Vapor Deposition(CVD) or sol-gel methods using titanium tetraisopropoxide as a precursor. In the case of CVD-grown  $\text{TiO}_2$  photocatalysts, the high circulation rate of methylene blue solution and the short mean wavelength of UV lamp resulted in better decomposition activity of methylene blue. CVD-grown  $\text{TiO}_2$  photocatalyst was found to be five times more active than the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst from sol-gel method.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$  Coating, Chemical Vapor Deposition, Sol-Gel Method, Photocatalytic Activity

### 1. 서 론

광촉매란 반도체 세라믹의 일종으로 자외선이 조사되면 표면에서 전자가 발생하고 전자가 발생한 자리에 정공이 생긴다. 이 정공은 강한 산화력을 가지며 공기 중의 수분을 산화시켜 일반산화제로 사용되는 과산화수소나 염소, 오존보다 강한 산화력을 가지는 hydroxyl radical( $\cdot\text{OH}$ )을 생성한다. Fujishima와 Honda에 의해  $\text{TiO}_2$ 전극에서 물이 광분해되는 것이 발견된 이후 [1], 기본적인 반응을 이해하고  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매 효과를 증진시키려는 노력들이 화학자, 물리학자 및 화공엔지니어들에 의해 광범위하게 집중되었다[2-5]. 최근에는 강력한 산화력을 갖고 있는 OH 라디칼을 이용하여 오염된 대기과 폐수 속의 유기혼합물을 완전히 분해하는 UV- $\text{TiO}_2$ 계를 기본으로 하는 광촉매의 응용에 많은 관심과 연구가 활발하게 진행되고있다[6-10].

지금까지 광촉매로 사용된  $\text{TiO}_2$ 는 대부분이 분말상태로 취급이 곤란

하였다. 대기오염물의 처리에서는 바람에 영향을 받기 쉽고, 물 처리에서는 처리수와 광촉매의 분리, 회수가 어려워 광촉매의 이용이 쉽지 않았다. 이런 결점을 보완하기 위해  $\text{TiO}_2$ 를 박막으로 결정화하여 지지체에 고정화하는 기술에 연구자들의 관심이 집중되고 있다[11-16]. 기존의  $\text{TiO}_2$ 를 고정시키는 방법 중에서  $\text{TiO}_2$ 분말을 바인더와 혼합하여 어떤 지지체에 도포시켜 고정하는 분말혼합법은 표면에서 바인더 때문에 실제 촉매반응의 활성을 나타내는  $\text{TiO}_2$ 의 면적이 감소하여 성능이 감소한다. 또한,  $\text{TiO}_2$ 의 광촉매 작용에 의하여 생성된 강한 산화제에 의하여 바인더가 열화되고  $\text{TiO}_2$  분말이 탈착되어 촉매가 손상되는 문제점을 가지고 있다. 금속 티타늄을 공기 중에서 가열 또는 양극산화시켜 표면을  $\text{TiO}_2$ 로 산화시키는 방법은 금속 티타늄의 가격이 비싸고 넓은 비표면적을 얻을 수 없는 단점을 가지고 있다. 유기티타늄화합물 또는 티타니아졸 등의 원료에 지지체를 dip-coating 한 후 열처리를 통하여  $\text{TiO}_2$ 막을 얻는 Sol-Gel법은 현재  $\text{TiO}_2$  막을 얻는 방법으로 가장 많이 이용되고 있지만, 불순물의 잔존에 의하여 순수한  $\text{TiO}_2$  막을 얻을 수 없고, 생성된  $\text{TiO}_2$ 에 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 전자

<sup>†</sup>E-mail: jsc@suncheon.ac.kr

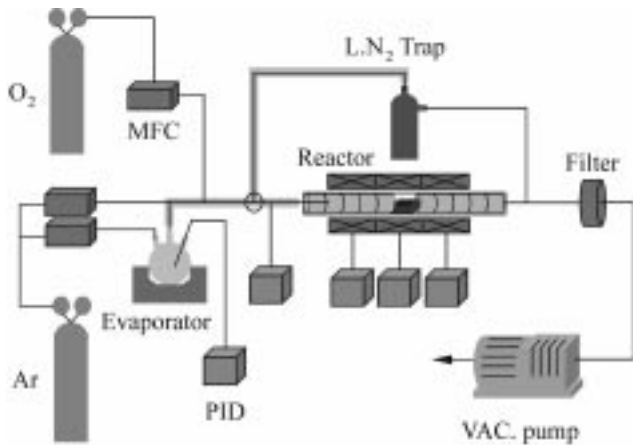


Fig. 1. Schematic drawing of the LPCVD experimental apparatus.

와 정공의 제결합 현상이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 원자나 분자 상태의  $\text{TiO}_2$  전구체를 증착시키는 spin coating, spray pyrolysis 등의 물리기상증착(physical vapor deposition)법은 현재 연구단계이며, 제조 가격이 비싸고 제조 시에 막에 가해지는 물리적 충격에 의하여 생성된 결정결함 때문에 성능이 감소하는 문제점이 있다. 최근 불순물이 없는 양질의 막을 넓은 면적으로 균일하게 증착시킬 수 있으며, 결정에 결함이 적고 효과적으로 조성을 조절할 수 있다는 장점 때문에  $\text{TiO}_2$  박막 제조기술로 CVD법이 관심을 모으고 있다[17-23].

본 연구에서는 CVD법으로 아나타제 결정구조의  $\text{TiO}_2$  막을 고정시켜 광촉매를 제조하였으며, Sol-Gel법으로 제조한 광촉매와 메틸렌블루의 광분해 특성을 통하여 광촉매 활성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

Fig. 1에 본 연구에서 사용한 저압화학기상증착(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition)장치를 도시하였다. 외부가열형의 전기로 내에 수평관형 석영반응기를 설치하여, 운반가스로 아르곤과 산화제 가스로 산소 공급하였다. 원료인 Titanium tetraisopropoxide( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ; TTIP, Aldrich)를 증발기에 충전하여 아르곤으로 포기하고 가열하여 반응기에 공급하였다. 설정한 CVD 반응조건에 도달하기 전과 반응이 완료되어 온도를 낮추고 압력을 상압으로 도달시키는 동안에는 by-pass line으로 원료를 전환시켜 액체질소를 이용하여 포집하였으며, CVD반응 중에 생성되는 입자는 세공크기  $10\mu\text{m}$ 의 막(Fluoro pore FP1000, Sumitomo Electric Industries, Ltd.)으로 포집하였다. 반응시간 3 hr, 전유량 1,500 sccm, 기상 중의 산소농도 50%, 반응압력 1 Torr, 성막온도 773 K, 원료의 증발 온도 323 K의 CVD 실험조건에서 평균두께가  $10\mu\text{m}$  정도의  $\text{TiO}_2$  막을 직경 8 mm의 알루미늄구(Nikkato, HD-11) 위에 코팅하여 광촉매를 제작하였다. Fig. 2에 석영반응기 내부에 홀더와 함께 내장된 코팅하기 전의 알루미늄구의 사진을 나타내었다.

CVD에서 사용한 것과 같은 알루미늄구에 Sol-Gel법으로  $\text{TiO}_2$  막을 코팅하였는데 그 공정 순서를 Fig. 3에 나타내었다. Titanium propoxide의 가수분해에 의한 졸 제조는  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  및 TTIP를 원료로하여 제조하였으며, dip-coating 장치를 이용하여 충분한 두께로 코팅하였다. 최종 건조 후에 전기로를 이용하여 소성온도 773 K에서 24시간 열처리하여 아나타제 결정구조의  $\text{TiO}_2$  막이 코팅된 광촉매를 제조하였다.

Fig. 4에 도시한 높이 400 mm, 폭 80 mm의 UV/ $\text{TiO}_2$  광분해 반응기에 CVD법과 Sol-Gel법으로 각각 제조한  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  광촉매를 충전하여 광 분해반응을 실시하였다. 반응기는 3중관 구조로 되었으며, 가장 인쪽에 UV램프를 설치하였고, 중간 부에 광촉매를 충전하여 시료를 공

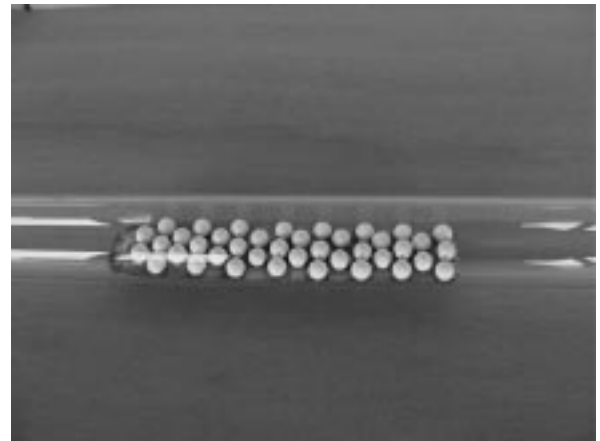


Fig. 2. Photographs of the alumina balls in the quartz reactor.

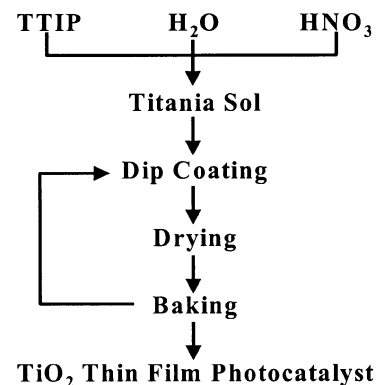


Fig. 3. Procedure for the preparation of  $\text{TiO}_2$  film by sol-gel method.

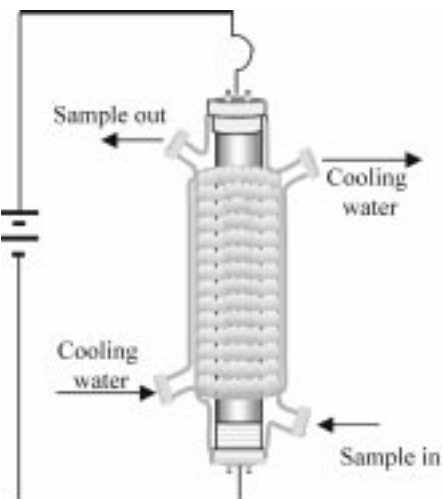


Fig. 4. Schematic diagram of UV/ $\text{TiO}_2$  reactor.

급시켰으며, 최 외곽 부는 냉각수를 공급하여 중간부에 설치한 열전대를 통하여 실험온도를 297 K로 유지하였다. 광분해 반응은 메틸렌블루(Jin Chem. Co)를 시료로 사용하였으며, 시료의 순환속도와 공급속도의 조절은 롤러펌프(RP-1000, EYELA)를 이용하였다. 광분해반응에 UV-A(General electric, Blacklight, F15T8-BLB), UV-B(Sankyo denki, G15T8E) 그리고 UV-C(Sankyo denki, Germicidal, G15TB-AN)의 세 가지 파장대의 UV광원을 사용하였다.

제작한 광촉매의 표면과 단면형상을 전자현미경(SEM, Hitachi, S-

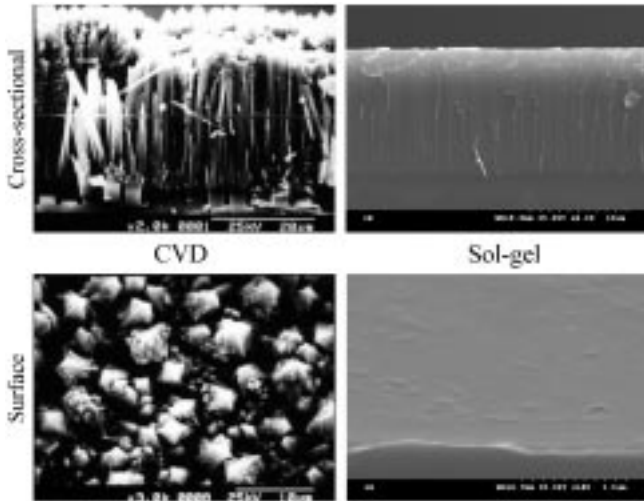


Fig. 5. SEM images of TiO<sub>2</sub> film grown by CVD and sol-gel methods.

3500N)으로 관찰하였으며, 메틸렌블루의 분해속도는 분광광도계(UV-1601, Shimdzu)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 5에 실리콘 칩과 석영유리 위에 CVD법과 Sol-Gel법으로 각각 분석을 목적으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 막의 단면과 표면의 형상을 전자현미경으로 관찰하여 나타내었다. 단면형상 중에서 CVD법으로 성장시킨 TiO<sub>2</sub>는 기판에서 수직 방향으로 성장하는 결정의 형상을 나타내고 있으며, Sol-Gel법으로 합성된 TiO<sub>2</sub>는 매끄러운 단면을 갖는 막의 형상을 보여주고 있다. 또한 Sol-Gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 막은 평탄한 표면을 갖지만 CVD법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 막은 표면이 불규칙하여 Sol-Gel법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 막에 비하여 상대적으로 넓은 표면적을 갖는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 제작한 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 활성을 검토하기 위하여 광분해실험 시약으로 메틸렌블루를 사용하였다. 메틸렌블루 그 자체는 적외선에 대하여 내성을 가지고 있으며, 빛이 없으면 TiO<sub>2</sub>에 흡착된 상태에서도 분해되지 않으며, TiO<sub>2</sub>의 여기가 일어나는 파장영역(330-370 nm)에서는 강한 흡수를 하지 않고, 광촉매 반응에는 비교적 쉽게 분해하는 특성을 가지고 있어 광촉매의 활성을 검토하는데 적합하다. 광분해 반응기에 CVD법으로 제조한 촉매를 충전하여 메틸렌블루 용액( $10^{-5}$ - $10^{-2}$  mol/l) 600 cc를 롤러펌프를 이용하여 순환시키면서 광분해 속도를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 세가지 파장대의 UV광원에서 메틸렌블루 시약의 순환속도를 75 cc/min, 150 cc/min, 그리고 255 cc/min로 변화시키며 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. 순환속도가 255 cc/min일 때 최대파장이 360 nm인 UV-A 광원에서는 메틸렌블루가 완전히 분해되어 흡광도 값이 0이 되는데 약 90분이 소요되었으며, 최대파장이 310 nm인 UV-B에서는 약 50분이 걸렸으며, 250 nm가 최대파장인 UV-C 조건에서는 약 30분이 소요되었다. TTIP을 원료로하여 CVD법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 파장이 짧은 UV광원에서 활성이 높은 것을 알 수 있었다. 한편, 모든 UV 파장대에서 순환속도를 빨리 할수록 메틸렌블루의 분해속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 순환속도가 증가함에 따라 반응기내의 광촉매 층 내에서 와류가 형성되어 시료와 촉매표면과의 접촉기회가 증가하기 때문으로 생각된다.

이 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 고정방법으로 CVD법을 적용하였고, 기존의 광촉매와 활성을 비교하기 위하여 현재 고정방법으로 가장 많이 이용되는 Sol-Gel로 CVD에서 사용한 것과 같은 알루미늄기 위에 TiO<sub>2</sub>를 고정하여 활성을 비교하였다. 일반적으로 촉매의 활성은 표면적

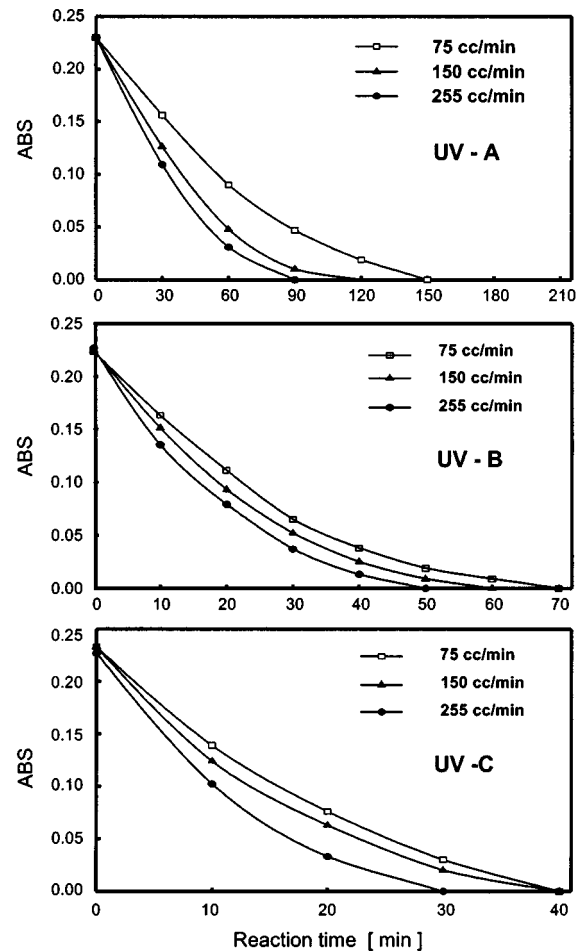


Fig. 6. Photocatalytic degradation of methylene blue at various UV wavelengths.

의 크기에 영향을 많이 받는다. 특히 자외선을 받아 전자와 정공을 생성하고, 오염물을 흡착하고 또한 오염물을 분해하는 반응이 일어나는 곳이 모두 표면에서 일어나는 광 촉매의 경우는 표면적의 영향이 크다고 할 수 있다. 한편 Fig. 5의 사진에서 CVD법으로 형성된 TiO<sub>2</sub> 막은 Sol-Gel법으로 제조된 막보다 표면적이 큰 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 표면적의 효과를 검토하기 위하여 CVD법으로 제조된 촉매들을 비닐봉투에 담아서 여러 시간 충분히 서로 마찰을 시켜 표면을 평탄하게 만들었다. Fig. 7에 알루미늄기 위에 CVD법으로 TiO<sub>2</sub>를 성장시킨 광촉매의 표면과 그 표면을 마찰시켜 평탄하게 하여 전자현미경으로 관

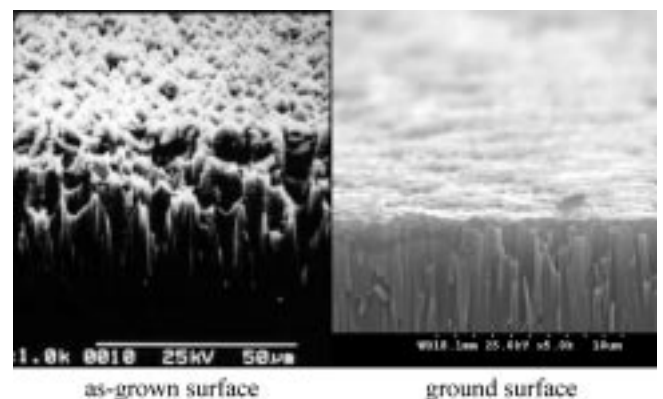


Fig. 7. SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> film grown by CVD.

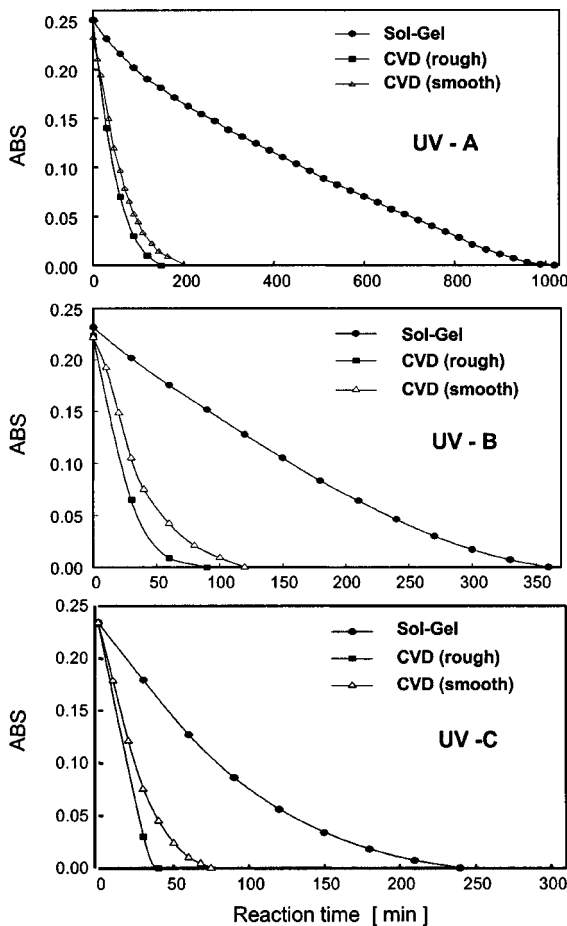


Fig. 8. Comparison of methylene blue decomposition activities of  $\text{TiO}_2$  catalysts grown by the CVD method and the sol-gel method.

찰하여 나타내었다.

Fig. 8에 CVD법과 Sol-Gel법으로 각각 제조한 촉매를 광 반응기에 충전하여 메틸렌블루의 분해능으로부터 광촉매 활성을 비교 검토하였다. 세가지 파장대의 UV광원에서 메틸렌블루 시약의 순환속도를 75 cc/min로 하여 시간에 따른 흡광도의 변화를 측정하였다. UV-A 광원에서 메틸렌블루의 흡광도 값이 0이 되는데 CVD법으로 제조한 촉매의 경우 표면처리를 하지 않은 거친 표면에서는 약 150분이 소요되었고, 마찰시켜 표면을 매끄럽게 한 촉매에서는 약 200분이 걸렸다. 한편 Sol-Gel법으로 제조한 촉매에서는 흡광도 값이 0이 되는데 약 1,000분이 소요되었다. 또한, 광원이 UV-B 그리고 UV-C의 경우에서도 같은 경향을 나타내었다. CVD법으로 제조한 경우 표면을 평탄하게 함으로서 20-30% 정도 활성이 저하되는 것으로부터 광촉매 반응에서 표면적의 효과를 알 수 있다. UV-A 광원의 결과에서 CVD법으로 제조하여 표면을 매끄럽게 처리한 촉매가 Sol-Gel법으로 제조한 촉매 보다 광 분해활성이 약 5 배 정도 높은 것으로부터, CVD법으로 제조한 촉매가 Sol-Gel법으로 제조한 촉매보다 촉매 활성이 높은 이유는 표면적의 차이뿐만 아니라 광촉매로서의 결정성이 좋기 때문이라고 간접적으로 예측 할 수 있다.

Fig. 9에 유통형 광 반응기에 CVD법으로 제조한 촉매를 충전하고, 초기농도가 다른 메틸렌블루 용액( $1.690 \times 10^{-5}$ ,  $1.273 \times 10^{-5}$ ,  $8.553 \times 10^{-6}$  mol/l)을 75 cc/min의 속도로 공급하면서 여러 UV파장에서 시간 경과에 따른 광촉매 활성의 변화를 관찰하였다. 모든 초기 농도에서 UV파장이 짧을수록 분해반응이 빠르게 일어나는 것을 알 수 있으며, 모든 실험에서 초기에는 높은 분해속도를 나타내다가 곧바로 분해속도가 감소하지

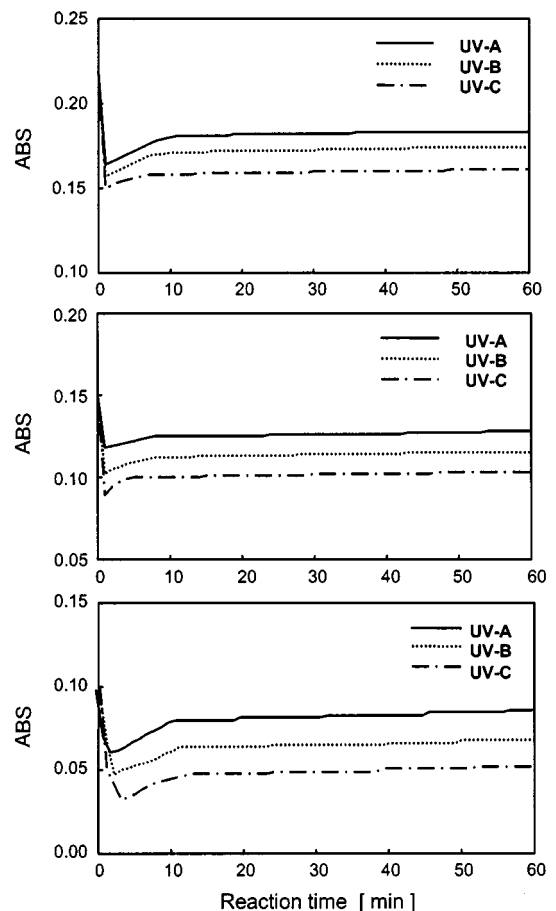


Fig. 9. Photocatalytic degradation of methylene blue at various UV wavelengths.

만 시간이 경과하여도 거의 일정한 반응 활성을 나타내었다. 본 연구의 모든 광 분해실험에서는 실험 전에 시료를 공급하지 않는 상태에서 UV 램프를 1시간동안 조사하여 촉매를 활성화시켰기 때문에 반응 초기에 높은 촉매활성을 보여준 것으로 생각된다.

한편, CVD법으로  $\text{TiO}_2$ 를 알루미늄이나 구 위에 코팅할 경우에는 장치 특성상 알루미늄이나 구가 홀더와 접촉하는 부분과 홀더 아래쪽에는 거의  $\text{TiO}_2$  막이 합성되지 않기 때문에, 실제로는 알루미늄 불 전체 표면의 약 3/4 정도만이  $\text{TiO}_2$  막이 코팅되었다. 본 실험에서는  $\text{TiO}_2$  막이 3/4 정도만이 코팅된 CVD법으로 제조한 촉매와 전 표면에  $\text{TiO}_2$ 가 코팅된 Sol-Gel법 촉매와 비교하였기 때문에, 본 실험에서 제시한 결과보다 실제 CVD법으로 제조한 광촉매의 활성은 더욱 높을 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

TTIP를 원료로 하여 CVD법으로 알루미늄이나 구 위에 아나타제결정구조의  $\text{TiO}_2$  막을 합성하여 광촉매를 합성하였다. 메틸렌블루의 광 분해를 통한 광촉매 활성 평가실험에서는 조사된 UV광원의 파장이 짧을수록, 시료의 순환속도가 빠를수록 활성이 높게 나타났다. CVD법으로 제조한 촉매를 Sol-Gel법으로 제조한 촉매와 활성을 비교한 결과, CVD법으로 제조한 촉매가 Sol-Gel법으로 제조한 촉매보다 약 5배 정도 높은 활성을 나타내었다. CVD법으로 제조한 촉매의 표면을 평탄하게 처리하여 표면적이 감소하면 광촉매의 활성이 감소하였고, 표면을 평탄하게 처리한 촉매도 Sol-Gel법으로 제조한 촉매 보다 광 분해활성이 매우 높아 CVD법으로 제조한 촉매가 Sol-Gel법으로 제조한 촉매보다 광촉매

활성을 나타내는 결정성이 우수하다는 것을 예측할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 전남지역환경기술개발센터의 일부 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Fujishima, A. and Honda, K.: *Nature*, **37**, 238(1972).
2. Fox, M. A. and Dulay, M. T.: *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
4. Xu, Y. and Langford, C. H.: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3115(1997).
5. Ibusuki, T. and Takeuchi, K.: *J. Mol. Catal.*, **88**, 93(1994).
6. Choi, W. Y. and Hoffmann, M. R.: *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1646(1995).
7. Tada, H., Saito, Y. and Kawahara, H.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1), 140 (1991).
8. Min, H., Erwin, T., Abhaya, K. D., Michael, R. P. and Bertha, M. S.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3084(1996).
9. Kyriaki, K. and Xenophon, E. V.: *J. Catalysis*, **152**, 360(1995).
10. Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T.: *Chem. Rev.*, **95**, 735(1995).
11. Tsai, S. and Cheng, S.: *Catalysis Today*, **33**, 227(1997).
12. Fu, X., Clark, L. A. C., Yang, Q. and Anderson, M. A.: *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 647(1996).
13. Lassaletta, G., Fernandez, A., Espinos, J. P. and Gonzalez-Eliphe, A. R.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 1484(1995).
14. Flood, R. U. and Fitzmaurice, D.: *J. Phys. Chem.*, **99**, 8954(1995).
15. Morishita, S. and Suzuki, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**(8), 2354(1994).
16. Kato, K., Tsuzuki, A., Taoda, H., Torii, Y., Kato, T. and Butsugan, Y.: *J. Mater. Sci.*, **29**, 5911(1994).
17. Jung, S. C. and Imaishi, N.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 229(1999).
18. Kim, J. W., Kim, D. O. and Hahn, Y. B.: *Korean J. Chem. Eng.*, **15**, 217 (1998).
19. Jung, S. C., Imaishi, N. and Park, H. C.: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**(2), 385(1995).
20. Jung, S. C., Imaishi, N. and Park, H. C.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L775 (1995).
21. Siefering, K. L. and Griffin, G. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(4), 1206 (1990).
22. Siefering, K. L. and Griffin, G. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814 (1990).
23. Shimogaki, Y. and Komiyama, H.: *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 65(1987).